

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/026268 A2**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **A61K 7/00**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008729

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. August 2003 (07.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 38 090.2 21. August 2002 (21.08.2002) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): ECKART GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kaiserstrasse 30, 90763 Fürth (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KAUPP, Günter [DE/DE]; Am Schönbühl 24, 91284 Neuhaus (DE). SCHUSTER, Thomas [DE/DE]; Frankenstrasse 9, 91207 Lauf (DE). KREMITZL, Hans-Jörg [DE/DE]; Blumenstrasse 37, 90542 Eckental (DE). SOMMER, Günter [DE/DE]; Martin-Behaim-Strasse 6, 91217 Hersbruck (DE).

(74) Anwälte: SCHNECK, Herbert usw.; Königstrasse 2, 90402 Nürnberg (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Erklärung gemäß Regel 4.17:**

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

**Veröffentlicht:**

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PIGMENT, PIGMENTED COSMETIC PREPARATION AND METHOD FOR PRODUCTION OF A PIGMENT

(54) Bezeichnung: PIGMENT UND PIGMENTIERTES KOSMETISCHES PRÄPARAT SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES PIGMENTS

(57) Abstract: The invention relates to a metal pigment for a cosmetic preparation such as lipstick, nail varnish, eye shadow, hair dye, liquid mascara, powder, eyeliner, rouge, skin/haircare agents, perfume, eau de toilette, lotions or similar, whereby a metallic substrate comprises a substrate-enclosing layer with a barrier effect against sweat and saliva, which prevents a direct contact between skin and metallic substrate and which is produced by a sol/gel method.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Metallpigment für ein kosmetisches Präparat, wie Lippenstift, Nagellack, Lidschatten, Haarfärbemittel, Mascara-Flüssigkeit, Puder, Eyeliner, Rouge, Haut-/Haarpflegemittel, Parfum, Eau de Toilette, Lotions oder dergleichen, ist vorgesehen, dass ein metallisches Substrat eine im Sol-Gel-Verfahren hergestellte, eine Barrierewirkung gegenüber Schweiß und Speichel aufweisende, einen direkten Kontakt zwischen Haut und metallischem Substrat unterbindende, das Substrat umschliessende Schicht aufweist.

WO 2004/026268 A2

## **Pigment und pigmentiertes kosmetisches Präparat sowie Verfahren zur Herstellung des Pigments**

Die Erfindung richtet sich auf ein Pigment für ein Kosmetikum, wie  
5 Lippenstift, Nagellack, Lidschatten, Haarfärbemittel, Mascara-Flüssigkeit, Selbstbräunungsflüssigkeit oder dergleichen und auf ein kosmetisches Präparat enthaltend ein derartiges Pigment.

Kosmetika der in Betracht stehenden Art, wie zum Beispiel lose oder ge-  
10 presste Puder, Lidschatten, Lippenstifte, Eyeliner, Nagellacke, Rouges, Mascaras und dergleichen setzen sich zusammen aus einem Trägermaterial oder einer Basisformulierung sowie farb- und effektgebenden Mitteln verschiedener Art mit dem Ziel, auf Haut, Lippen oder Haaren einen bestimmten Farbeffekt zu erzielen.

15 Diese farb- und effektgebenden Mittel können Farbstoffe, verlackte organische Farbstoffe, anorganische oder organische Pigmente oder Effektpigmente sein, wobei insbesondere bei Effektpigmenten der Wunsch im Vordergrund steht, je nach dem Betrachtungswinkel des aufgetragenen Präparats einen unterschiedlichen Farbeindruck oder Helligkeitseindruck zu erzielen. Hierfür wurden im kosmetischen Bereich herkömmlicherweise insbesondere Perlglanzpigmente eingesetzt.

Perlglanzpigmente basieren auf plättchenförmigen Glimmerpartikeln als  
25 Substrat, die mit Metalloxiden, in erster Linie mit Titandioxid oder Eisenoxid beschichtet sind. Derartige Pigmente auf der Basis von Titanoxid sind jedoch aufgrund ihrer Zusammensetzung relativ transparent und zeigen in der Regel lediglich im sogenannten „Glanzwinkel“ einen Farbeindruck, während auf Eisenoxid basierende Pigmente zwar deckender wirken, hier

- 2 -

jedoch der winkelabhängige Farb- beziehungsweise Helligkeitseindruck in den Hintergrund gedrängt wird. Der Vorteil dieser Pigmente liegt in der hohen chemischen und thermischen Stabilität, die negative Einflüsse auf beispielsweise ein Bindemittel nahezu ausschließen, sowie in ihrer guten  
5 Hautverträglichkeit.

Soweit für kosmetische Zwecke bisher Metalleffektpigmente eingesetzt wurden, haben diese zwar den Vorteil, dass sie deckend, farbstark und hochbrillant sind, insbesondere weisen sie aber den Nachteil auf, dass sie  
10 den gesundheitlichen Anforderungen nicht gerecht werden, wobei vor allem zu berücksichtigen ist, dass Metall-Ionen aus dem Metall-Bestandteil, wie zum Beispiel Kupfer- oder Zink-Ionen, in das Trägermedium abgegeben werden und unerwünschte Effekte, wie Gelierung von Bindemitteln und Farbveränderungen, bewirken. Im applizierten Zustand kann es zu  
15 Kontakten mit Schweiß oder Speichel kommen, das heißt mit sauren oder basischen Medien, was ebenfalls eine verstärkte Freisetzung von Ionen bedingen kann, die nicht nur die Trägersubstanz beeinflussen, sondern unter Umständen auch unmittelbar zu gesundheitlichen Schäden, wie Hautirritationen, führen können.

20 Aus DE 44 37 753 A1 ist ein auch für kosmetische Zwecke einsetzbares Glanzpigment bekannt, welches aus mindestens fünf Schichten besteht und dementsprechend aufwändig in der Herstellung ist.

25 Die DE 198 36 810 A1 beschreibt Metallpigmente, die in einem wässrigen Medium beschichtet werden, was mit den nachstehend beschriebenen Nachteilen verbunden ist.

30

DE 101 14 445 A1 und DE 101 14 446 A1 beschreiben Eisenpigmente, die für kosmetische Anwendungen nicht zugelassen sind. Dies gilt entsprechend für das Eisenpigment gemäß EP 0 673 980 A2, welches bei erhöhter Temperatur in einer Sauerstoffatmosphäre behandelt wird.

5

US 6,398,861 B1 beschreibt eine Metallpigment-Zusammensetzung, nicht ein Metallpigment als solches. Es wird auf ein wässriges System hingewiesen sowie der Einsatz von Tensiden erwähnt, die für die im Folgenden beschriebene erfindungsgemäße Lösung völlig ungeeignet sind.

10

Hiervon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Pigment der eingangs genannten Art so auszugestalten, dass es den hygienischen und gesundheitlichen Anforderungen besser gerecht wird als herkömmlicherweise im kosmetischen Bereich eingesetzte Pigmente.

15

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein metallisches Substrat eine im Sol-Gel-Verfahren hergestellte, eine Barrierewirkung gegenüber Schweiß und Speichel aufweisende, einen direkten Kontakt zwischen Haut und metallischem Substrat unterbindende, das Substrat um-

20

schließende Schicht aufweist.

Das erfindungsgemäß vorgesehene Sol-Gel-Verfahren beeinflusst wesentlich die Eigenschaft der das Substrat umkapselnden Schicht. Bei einem solchen Sol-Gel-Verfahren wird in organischer Lösung bzw. Suspension

25

aus geeigneten monomeren Metalloxyd-Vorstufen, z. B. Alkoxysilane, unter Verwendung geeigneter Katalysatoren eine Barrierschicht um das metallische Substrat herum aufgebaut. Dieses Verfahren bietet gegenüber Beschichtungsverfahren aus wässrigen Lösungen, z. B. mit Wasserglas, den Vorteil, dass keine zusätzliche Vorbehandlung zur Aktivierung bzw.

Entfettung des mit Mahlhilfsmitteln belegten Basis-Pigments nötig ist und die erhaltene Schicht nicht durch weitere Ionen, wie z. B. Chloride oder Sulfate, kontaminiert werden kann. Zudem bietet eine so erhaltene Schicht, da sie aus monomeren Vorstufen erhalten wurde, den Vorteil einer besonders gleichmäßigen, dichten und somit hochwertigen optisch nicht wahrnehmbaren Schicht, die zudem auch aus gesundheitlichen und hygienischen Gesichtspunkten, wie sie insbesondere für die kosmetische Anwendung relevant sind, unbedenklich ist.

- 10 Ein derart ausgestaltetes Metallpigment weist keine oder eine deutlich verringerte Agglomerations- oder Flokkulationstendenz gegenüber einem nicht beschichteten oder im wässrigen System beschichteten Metallpigment auf. Die optischen Eigenschaften werden durch die umgebende Schicht nicht oder nicht wesentlich beeinflusst. Dies gilt entsprechend für die
- 15 haptischen Eigenschaften.

Vorzugsweise ist die Schicht mit einem Bindemittel eines kosmetischen Präparats verträglich.

- 20 Die Schicht kann einerseits ein anorganisches Material enthalten oder hieraus bestehen, wobei dieses vorzugsweise ausgewählt wird aus der Gruppe Siliziumoxid, Titanoxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Ceroxid und Chromoxid sowie Mischungen hieraus.
- 25 Andererseits beziehungsweise alternativ kann die Schicht organisches Material enthalten oder hieraus bestehen, welches günstigerweise ausgewählt wird aus der Gruppe Polyacrylate, Silicone, Polyolefine, Polystyrol, Polyester, Celluloseester, Polyamide, phosphororganische Substanzen, organisch modifizierte Silane, organisch modifizierte Titanate, organisch

- 5 -

modifizierte Zirkonate sowie Mischungen hieraus.

Die Dicke der Schicht kann zwischen 5 und 500 nm, insbesondere zwischen 20 und 50 nm liegen.

5

Der metallische Kern besteht vorzugsweise aus Kupfer, Zink, Aluminium, Titan, Silber oder Gold oder aus Legierungen der genannten Elemente.

10 Eine bevorzugte Ausführungsform sieht vor, dass der metallische Kern aus Aluminium besteht, die Korngröße  $100 \% < 75 \mu\text{m}$  und  $95 \% < 45 \mu\text{m}$  ist und der Gehalt an Quecksilber  $\leq 1 \text{ ppm}$ , an Arsen  $\leq 3 \text{ ppm}$ , an Blei  $\leq 20 \text{ ppm}$  und der Al-Gehalt  $\geq 99 \%$  beträgt.

15 Es kann vorgesehen sein, dass der metallische Kern aus Aluminium besteht, der Gehalt an Quecksilber  $\leq 1 \text{ ppm}$ , Arsen  $\leq 3 \text{ ppm}$ , Blei  $\leq 10 \text{ ppm}$ , Cadmium  $\leq 1 \text{ ppm}$ , Schwermetalle (als Blei)  $\leq 40 \text{ ppm}$ , Trocknungsverlust bei  $105^\circ\text{C} \leq 0,5 \%$ , sowie der Al-Gehalt  $\geq 99 \%$  beträgt.

20 Ein Bronzepigment kann sich im Rahmen der Erfindung dadurch auszeichnen, dass der metallische Kern einen Gehalt an Kupfer von 70 bis 95 %, einen Gehalt an Zink  $\leq 30 \%$  und einen Gehalt an Aluminium und Zinn von jeweils  $\leq 0,5 \%$  enthält sowie der Gehalt an Cadmium  $\leq 15 \text{ ppm}$ , an Blei  $\leq 20 \text{ ppm}$ , an Arsen  $\leq 3 \text{ ppm}$  und an Quecksilber  $\leq 1 \text{ ppm}$  beträgt,  
25 sowie die Korngröße zu  $95 \% < 45 \mu\text{m}$  ist.

Bei einem Kupferpigment ist vorzugsweise vorgesehen, dass der metallische Kern einen Gehalt an Kupfer  $\geq 95 \%$  aufweist sowie der Gehalt an

- 6 -

Cadmium  $\leq 15$  ppm, an Blei  $\leq 20$  ppm, an Arsen  $\leq 3$  ppm und an Quecksilber  $\leq 1$  ppm beträgt, sowie die Korngröße zu 95 %  $< 45 \mu\text{m}$  ist.

5 Mit Vorteil ist die Zusammensetzung so, dass der metallische Kern aus Silber besteht, der Gehalt an Quecksilber  $\leq 1$  ppm, Arsen  $\leq 5$  ppm, Blei  $\leq 10$  ppm, sowie der Gehalt an Silber  $\geq 99,9$  % beträgt, oder der metallische Kern aus Silber besteht und der Gehalt an Silber  $\geq 99,5$  % beträgt, oder der metallische Kern aus Gold besteht, der Gehalt an Silber  $\leq 7$  %, Kupfer  $\leq 4$  %, sowie der Gehalt an Gold  $\geq 90$  % beträgt.

10

Es kann günstigerweise eine Schicht derart vorgesehen sein, dass das Gewichtsverhältnis von Beschichtung zu metallischem Kern zwischen 1 und 0,001 liegt.

15 Ein erfindungsgemäßes Pigment kann sich weiterhin dadurch auszeichnen, dass der metallische Kern mittels eines pflanzlichen Schmiermittels, insbesondere pflanzlicher Ölsäure oder Stearinsäure, vermahlen ist und vorzugsweise plättchenförmig mit einem Durchmesser von 1 bis  $100 \mu\text{m}$  und einer mittleren Dicke von 0,05 bis  $2 \mu\text{m}$  ausgebildet ist.

20

Weiterhin betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Pigments, welches sich dadurch auszeichnet, dass die metallischen Substratteilchen ohne zusätzliche Vorbehandlung in einem Sol-Gel-Prozess in alkoholisch-wässriger Lösung durch Hydrolyse und Kondensation organischer Metalloxid-Vorstufen und ggf. unter Verwendung geeigneter Katalysatoren beschichtet werden.

25

Die Erfindung richtet sich auch auf ein kosmetisches Präparat enthaltend ein vorstehend charakterisiertes Pigment.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von zwei Beispielen zur Herstellung erfindungsgemäßer Metalleffektpigmente näher beschrieben:

**Beispiel 1:**

In einem mit Rückflusskühler und Rührapparat versehenen 1-Liter-Rundkolben werden 100 g eines mit pflanzlicher Stearinsäure vermahlenen Goldbronzepigmentes (mittlerer Teilchendurchmesser ca. 17  $\mu\text{m}$ ) in 500 ml Ethanol dispergiert, die Mischung wird auf 50° C erwärmt und mit 4,5 g einer 15 %-igen wässrigen Lösung von DMEA versetzt. Innerhalb von 8 Stunden wird dann eine Lösung von 17,3 g Tetraethoxysilan in 52 g Ethanol zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird langsam abgekühlt und weitere 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

Das mit  $\text{SiO}_2$  beschichtete Goldbronzepigment wird durch Filtration abgetrennt, mit 200 ml Ethanol nachgewaschen und bei 80 °C im Vakuum-trockenschrank getrocknet.

Das erhaltene Produkt hat einen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 4,7 % und zeigt nach der Applikation in einem Nitrocellulose-Lack eine dem eingesetzten Ausgangsmaterial vergleichbare Optik mit hohem metallischem Glanz.



**Beispiel 2:**

In einem mit Rückflusskühler und Rührapparat versehenen 1-Liter-Rundkolben werden 75 g eines mit pflanzlicher Ölsäure vermahlenen Aluminiumpigmentes (mittlerer Teilchendurchmesser ca. 23  $\mu\text{m}$ ) in 600 ml Butylglykol dispergiert, die Mischung wird auf 95 °C erwärmt und mit 50 g einer 5 %-igen wässrigen Lösung von DMEA versetzt. Innerhalb von 12 Stunden wird dann eine Lösung von 24,7 g Tetraethoxysilan in 24,7 g Butylglykol zudosiert. Nach beendeter Zugabe wird langsam abgekühlt und weitere 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt.

10

Das mit  $\text{SiO}_2$  beschichtete Aluminiumpigment wird durch Filtration abgetrennt, zwei mal mit je 200 ml Ethanol nachgewaschen und bei 100° C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

15 Das erhaltene Produkt hat einen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 8,8 % und zeigt nach der Applikation in einem Nitrocellulose-Lack eine dem eingesetzten Ausgangsmaterial vergleichbare Optik mit hohem metallischem Glanz.

20 Nachfolgend werden zur besseren Veranschaulichung der Erfindung zwei Ausführungsbeispiele für kosmetische Präparate enthaltend erfindungsgemäße Pigmente beschrieben:

**Beispiel 1:****Cremiges Augendekorationspräparat**

25	<b>Produktbezeichnung</b>	<b>Gew.-%</b>
	Isopropylmyristat	23
	Magnesiumstearat	2
	Mineralöl	25
	Bienenwachs	40
30	$\text{SiO}_2$ -beschichtetes Goldbronzepigment (mittlere Partikelgröße: 35 $\mu\text{m}$ )	10

- 9 -

Die Fettmasse wird auf ca. 110° C erhitzt. Anschließend lässt man die Schmelze erkalten. Zu 2 g der Schmelze wird Pigment zugewogen. Es erfolgt dann ein erneutes vorsichtiges Schmelzen und Verrühren. Die so  
5 gewonnene nicht zu heiße Masse wird in eine Form gegossen.

**Beispiel 2:****Rougepuder**

	<b>Produktbezeichnung</b>	<b>Gew.-%</b>
10	Talcum	33
	Kartoffelstärke	20
	Magnesiumstearat	8
	Calciumcarbonat	4
	SiO <sub>2</sub> -beschichtetes Goldbronzepigment	19
15	(mittlere Partikelgröße: 17 µm)	
	SiO <sub>2</sub> -beschichtetes Kupferpigment	16
	(mittlere Partikelgröße: 17 µm)	

Die Bestandteile werden gemischt und homogenisiert. Die Mischung wird  
20 bei 40 bar komprimiert und geformt.

### Patentansprüche

1. Metallpigment für ein kosmetisches Präparat, wie Lippenstift, Nagel-  
5 lack, Lidschatten, Haarfärbemittel, Mascara-Flüssigkeit, Puder, Eye-  
liner, Rouge, Haut-/Haarpflegemittel, Parfum, Eau de Toilette, Lotions  
oder dergleichen, **dadurch gekennzeichnet**, dass ein metallisches  
Substrat eine im Sol-Gel-Verfahren hergestellte, eine Barrierewirkung  
gegenüber Schweiß und Speichel aufweisende, einen direkten Kontakt  
10 zwischen Haut und metallischem Substrat unterbindende, das Substrat  
umschließende Schicht aufweist.
2. Metallpigment nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die  
Schicht mit einem Bindemittel oder Träger des kosmetischen Präparats  
15 verträglich ist.
3. Metallpigment nach Anspruch 1 oder 2, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass die Schicht anorganisches Material enthält oder hieraus besteht.
- 20 4. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass das anorganische Material aus der Gruppe Siliziumoxid, Titan-  
oxid, Aluminiumoxid, Eisenoxid, Ceroxid und Chromoxid oder ent-  
sprechenden Hydraten sowie Mischungen hieraus ausgewählt wird.
- 25 5. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**,  
dass die Beschichtung organisches Material enthält oder hieraus  
besteht.

6. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 3 oder 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das organische Material Polyacrylate, Silicone, Polyolefine, Polystyrole, Polyester, Celluloseester, Polyamide, phosphororganische Substanzen, organisch modifizierte Silane, organisch modifizierte Titanate, organisch modifizierte Zirkonate sowie Mischungen hieraus enthält.
7. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 6 **dadurch gekennzeichnet**, dass die Schichtdicke der Umkapselung 5 bis 500 nm beträgt.
8. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern aus Kupfer, Zink, Aluminium, Titan, Silber oder Gold oder Legierungen aus den genannten Elementen besteht.
9. Pigment enthaltend Aluminium nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern aus Aluminium besteht, die Korngröße  $100 \% < 75 \mu\text{m}$  und  $95 \% < 45 \mu\text{m}$  ist und der Gehalt an Quecksilber  $\leq 1 \text{ ppm}$ , Arsen  $\leq 3 \text{ ppm}$ , Blei  $\leq 20 \text{ ppm}$ , sowie der Al-Gehalt  $\geq 99 \%$  beträgt.
10. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern aus Aluminium besteht, der Gehalt an Quecksilber  $\leq 1 \text{ ppm}$ , Arsen  $\leq 3 \text{ ppm}$ , Blei  $\leq 10 \text{ ppm}$ , Cadmium  $\leq 1 \text{ ppm}$ , Schwermetalle (als Blei)  $\leq 40 \text{ ppm}$ , Trocknungsverlust bei  $105^\circ \text{C} \leq 0,5 \%$ , sowie der Al-Gehalt  $\geq 99 \%$  beträgt.

- 12 -

11. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Form eines Bronzepigments, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern einen Gehalt an Kupfer von 70 bis 95 %, einen Gehalt an Zink  $\leq 30$  % und einen Gehalt an Aluminium und Zinn jeweils  $\leq 0,5$  % enthält sowie der Gehalt an Cadmium  $\leq 15$  ppm, an Blei  $\leq 20$  ppm, an Arsen  $\leq 3$  ppm und an Quecksilber  $\leq 1$  ppm beträgt, sowie die Korngröße zu 95 %  $< 45 \mu\text{m}$  ist.
12. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8 in Form eines Kupferpigments, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern einen Gehalt an Kupfer  $\geq 95$  % aufweist sowie der Gehalt an Cadmium  $\leq 15$  ppm, an Blei  $\leq 20$  ppm, an Arsen  $\leq 3$  ppm und an Quecksilber  $\leq 1$  ppm beträgt, sowie die Korngröße zu 95 %  $< 45 \mu\text{m}$  ist.
13. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern aus Silber besteht, der Gehalt an Quecksilber  $\leq 1$  ppm, Arsen  $\leq 5$  ppm, Blei  $\leq 10$  ppm, sowie der Gehalt an Silber  $\geq 99,9$  % beträgt.
14. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern aus Silber besteht und der Gehalt an Silber  $\geq 99,5$  % beträgt.
15. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern aus Gold besteht, der Gehalt an Silber  $\leq 7$  %, Kupfer  $\leq 4$  %, sowie der Gehalt an Gold  $\geq 90$  % beträgt.

16. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Pigment mit einer Beschichtung versehen ist, wobei das Gewichtsverhältnis von Beschichtung zu metallischem Kern zwischen 1 und 0,001 liegt.
- 5
17. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 16, **dadurch gekennzeichnet**, dass das metallische Substrat ein durch Vermahlung mit Schmiermitteln pflanzlichen Ursprungs hergestelltes Metallpigment ist.
- 10
18. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 17, **dadurch gekennzeichnet**, dass der metallische Kern plättchenförmig mit einem Durchmesser von 1 bis 100  $\mu\text{m}$  und einer mittleren Dicke von 0,05 bis 2  $\mu\text{m}$  ausgebildet ist.
- 15
19. Verfahren zur Herstellung eines Pigments nach einem der vorstehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet**, dass die metallischen Substratteilchen ohne zusätzliche Vorbehandlung in einem Sol-Gel-Prozess in alkoholisch-wässriger Lösung durch Hydrolyse und Kondensation organischer Metalloxid-Vorstufen und gegebenenfalls unter
- 20
- Verwendung geeigneter Katalysatoren beschichtet werden.
20. Kosmetisches Präparat enthaltend ein Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
1. April 2004 (01.04.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/026268 A3**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09C 1/62,  
1/64, A61K 7/02

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008729

(22) Internationales Anmeldedatum:  
7. August 2003 (07.08.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 38 090.2 21. August 2002 (21.08.2002) DE

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): ECKART GMBH & CO. KG [DE/DE]; Kaiserstrasse 30, 90763 Fürth (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): KAUPP, Günter [DE/DE]; Am Schönbühl 24, 91284 Neuhaus (DE). SCHUSTER, Thomas [DE/DE]; Frankenstrasse 9, 91207 Lauf (DE). KREMITZL, Hans-Jörg [DE/DE]; Blumenstrasse 37, 90542 Eckental (DE). SOMMER, Günter [DE/DE]; Martin-Behaim-Strasse 6, 91217 Hersbruck (DE).

(74) Anwälte: SCHNECK, Herbert usw.; Königstrasse 2, 90402 Nürnberg (DE).

Erklärung gemäß Regel 4.17:

— Erfindererklärung (Regel 4.17 Ziffer iv) nur für US

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht  
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen  
Recherchenberichts: 29. April 2004

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PIGMENT, PIGMENTED COSMETIC PREPARATION AND METHOD FOR PRODUCTION OF A PIGMENT

(54) Bezeichnung: PIGMENT UND PIGMENTIERTES KOSMETISCHES PRÄPARAT SOWIE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG DES PIGMENTS

(57) Abstract: The invention relates to a metal pigment for a cosmetic preparation such as lipstick, nail varnish, eye shadow, hair dye, liquid mascara, powder, eyeliner, rouge, skin/haircare agents, perfume, eau de toilette, lotions or similar, whereby a metallic substrate comprises a substrate-enclosing layer with a barrier effect against sweat and saliva, which prevents a direct contact between skin and metallic substrate and which is produced by a sol/gel method.

(57) Zusammenfassung: Bei einem Metallpigment für ein kosmetisches Präparat, wie Lippenstift, Nagellack, Lidschatten, Haarfärbemittel, Mascara-Flüssigkeit, Puder, Eyeliner, Rouge, Haut-/Haarpflegemittel, Parfum, Eau de Toilette, Lotions oder dergleichen, ist vorgesehen, dass ein metallisches Substrat eine im Sol-Gel-Verfahren hergestellte, eine Barrierewirkung gegenüber Schweiß und Speichel aufweisende, einen direkten Kontakt zwischen Haut und metallischem Substrat unterbindende, das Substrat umschliessende Schicht aufweist.

WO 2004/026268 A3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08729

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C09C1/62 C09C1/64 A61K7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A61K A61Q C09C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 665 004 A (LUCKY LTD) 2 August 1995 (1995-08-02) the whole document -----	1-5, 7, 19, 20
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199801 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1998-002739 XP0002265350 & JP 09 227114 A (MORI S) 2 September 1997 (1997-09-02) abstract -----	1, 3-5
X	WO 95/14732 A (ALCAN INT LTD) 1 June 1995 (1995-06-01) claims -----	1, 19
	----- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 January 2004

Date of mailing of the international search report

19/03/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Couckuyt, P



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08729

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 198 36 810 A (MERCK PATENT GMBH) 17 February 2000 (2000-02-17) claims	1-4, 9, 10
X	----- WO 91/04293 A (SILBERLINE MFG CO) 4 April 1991 (1991-04-04)  claims	1, 2, 5-10, 16, 18
A	----- EP 0 338 428 A (BASF AG) 25 October 1989 (1989-10-25) claims  -----	1, 8, 9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08729

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0665004	A	02-08-1995	KR 9700745 B1	18-01-1997
			DE 69517212 D1	06-07-2000
			DE 69517212 T2	28-09-2000
			EP 0665004 A2	02-08-1995
			JP 2775596 B2	16-07-1998
			JP 8040830 A	13-02-1996
			US 6030627 A	29-02-2000
JP 9227114	A	02-09-1997	NONE	
WO 9514732	A	01-06-1995	WO 9514732 A2	01-06-1995
DE 19836810	A	17-02-2000	DE 19836810 A1	17-02-2000
			CN 1312840 T	12-09-2001
			DE 59907391 D1	20-11-2003
			WO 0009617 A1	24-02-2000
			EP 1114103 A1	11-07-2001
			JP 2002522618 T	23-07-2002
			TW 457281 B	01-10-2001
			US 2003209169 A1	13-11-2003
WO 9104293	A	04-04-1991	AT 175431 T	15-01-1999
			AU 651323 B2	21-07-1994
			AU 6512890 A	18-04-1991
			BR 9007869 A	04-10-1994
			CA 2066628 A1	21-03-1991
			DE 69032884 D1	18-02-1999
			DE 69032884 T2	12-08-1999
			EP 0491854 A1	01-07-1992
			IE 903390 A1	10-04-1991
			JP 2580392 B2	12-02-1997
			JP 5508424 T	25-11-1993
			WO 9104293 A1	04-04-1991
			US 5814686 A	29-09-1998
EP 0338428	A	25-10-1989	DE 3813335 A1	02-11-1989
			DE 58904766 D1	29-07-1993
			EP 0338428 A1	25-10-1989
			ES 2041365 T3	16-11-1993
			JP 1311176 A	15-12-1989
			US 4978394 A	18-12-1990

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08729

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C09C1/62 C09C1/64 A61K7/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 A61K A61Q C09C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 665 004 A (LUCKY LTD) 2. August 1995 (1995-08-02) das ganze Dokument	1-5, 7, 19, 20
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199801 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D21, AN 1998-002739 XP0002265350 & JP 09 227114 A (MORI S) 2. September 1997 (1997-09-02) Zusammenfassung	1, 3-5
X	WO 95/14732 A (ALCAN INT LTD) 1. Juni 1995 (1995-06-01) Ansprüche	1, 19
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Januar 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

19/03/2004

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Couckuyt, P

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08729

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 198 36 810 A (MERCK PATENT GMBH) 17. Februar 2000 (2000-02-17) Ansprüche	1-4,9,10
X	WO 91/04293 A (SILBERLINE MFG CO) 4. April 1991 (1991-04-04) Ansprüche	1,2, 5-10,16, 18
A	EP 0 338 428 A (BASF AG) 25. Oktober 1989 (1989-10-25) Ansprüche	1,8,9

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0665004	A	02-08-1995	KR 9700745 B1	18-01-1997
			DE 69517212 D1	06-07-2000
			DE 69517212 T2	28-09-2000
			EP 0665004 A2	02-08-1995
			JP 2775596 B2	16-07-1998
			JP 8040830 A	13-02-1996
			US 6030627 A	29-02-2000
JP 9227114	A	02-09-1997	KEINE	
WO 9514732	A	01-06-1995	WO 9514732 A2	01-06-1995
DE 19836810	A	17-02-2000	DE 19836810 A1	17-02-2000
			CN 1312840 T	12-09-2001
			DE 59907391 D1	20-11-2003
			WO 0009617 A1	24-02-2000
			EP 1114103 A1	11-07-2001
			JP 2002522618 T	23-07-2002
			TW 457281 B	01-10-2001
			US 2003209169 A1	13-11-2003
WO 9104293	A	04-04-1991	AT 175431 T	15-01-1999
			AU 651323 B2	21-07-1994
			AU 6512890 A	18-04-1991
			BR 9007869 A	04-10-1994
			CA 2066628 A1	21-03-1991
			DE 69032884 D1	18-02-1999
			DE 69032884 T2	12-08-1999
			EP 0491854 A1	01-07-1992
			IE 903390 A1	10-04-1991
			JP 2580392 B2	12-02-1997
			JP 5508424 T	25-11-1993
			WO 9104293 A1	04-04-1991
			US 5814686 A	29-09-1998
EP 0338428	A	25-10-1989	DE 3813335 A1	02-11-1989
			DE 58904766 D1	29-07-1993
			EP 0338428 A1	25-10-1989
			ES 2041365 T3	16-11-1993
			JP 1311176 A	15-12-1989
			US 4978394 A	18-12-1990

